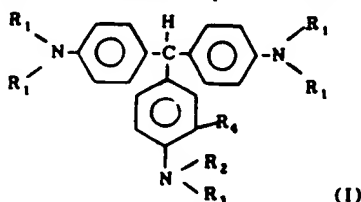


JO 2058573

FEB 1990

90-105498/14 E24 G06 HODO 24.08.88
 HODOGAYA CHEM IND KK *JO 2058-573-A
 24.08.88-JP-208165 (27.02.90) C09b-11 G03c-01/67 G03f-07/04
 Leuco triarylmethane cpd. - prepd. by reacting benzaldehyde
 deriv. and di(m)ethyl aniline in isopropyl alcohol in presence of
 sulphuric acid and urea
 C90-046675

A leuco triarylmethane cpd. is of formula (I):



(I)

R_1 = methyl or ethyl, when R_1 = methyl, each R_{2-3} = 4-8 C
 alkyl or alkoxyalkyl, when R_1 = ethyl, each R_{2-3} =
 methyl, 3-8 C alkyl or alkoxyalkyl and R_4 = H or methyl.

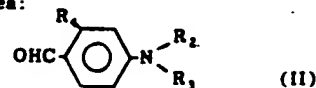
USE/ADVANTAGE

The cpds. are useful as dye precursors for print-out
 compsns. with excellent colouring power and high contrast
 for photoresists and photosensitive lithographic plates.

E(10-81A2, 10-81A3, 26-8) G(5-A1, 6-05, 6-F5)

PREPARATION

(I) is prepd. by reaction of a benzaldehyde deriv.
 of formula (II) and dimethyl- or diethylaniline in isopropyl
 alcohol for several hours at 60-100°C. in the presence of
 H_2SO_4 and urea:



(II)

EXAMPLE

To 23.4 g. isopropyl alcohol, are added 1.3 g. urea,
 21.3 g. dimethylaniline and 18.7 g. p-N,N-diethylamino-
 benzaldehyde and then 9 g. 95% H_2SO_4 added dropwise;
 the mixt. is reacted for 30 hours at 90°C. and poured into
 300 ml. water; the pH of the obtd. soln. is adjusted to 8-
 9 with 20% NaOH aq. soln. The soln. is extracted with 80
 ml. toluene, the toluene soln. is steam distilled and the
 resultant product is recrystallised from 300 ml.
 ethanol to give 21.5 g. bis(4-diethylaminophenyl)-4-N,N-di-
 butylaminophenylmethane with a m.pt. of 71-74°C. and a
 lambda max. of 606.7 nm. as determined with a photosensitive
 soln. of the cpd., by applying the soln. on a film and letting
 the film develop colour by exposure to a light in vacuo. (4pp
 W168PADwgNo0/0).

J02058573-A

© 1990 DERWENT PUBLICATIONS LTD.

128, Theobalds Road, London WC1X 8RP, England

US Office: Derwent Inc., 1313 Dolley Madison Boulevard,

Suite 303, McLean, VA22101, USA

Unauthorised copying of this abstract not permitted.

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-58573

⑬ Int. Cl.⁹

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)2月27日

C 09 B 11/00

G

8217-4H

G 03 C 11/14

G 03 F 1/675

G 03 F 7/004

5 0 7

8910-2H

7267-2H

⑮ 請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑯ 発明の名称 ロイコトリアリールメタン化合物

⑰ 特 願 昭63-208165

⑱ 出 願 昭63(1988)8月24日

⑲ 発 明 者 泉 水 秀 行 東京都北区王子6丁目2番30号 保土谷化学工業株式会社
中央研究所内

⑲ 発 明 者 小 椋 一 興 東京都北区王子6丁目2番30号 保土谷化学工業株式会社
中央研究所内

⑳ 出 願 人 保土谷化学工業株式会 東京都港区虎ノ門1丁目4番2号
社

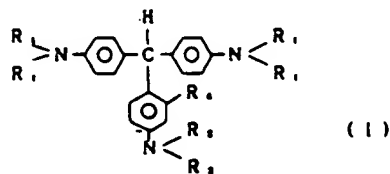
明 細 書

1. 発明の名称

ロイコトリアリールメタン化合物

2. 特許請求の範囲

一般式(1)



(式中、R₁ はメチル基又はエチル基を表し、R₁ がメチル基のときR₂、R₃ は炭素数4～8のアルキル基又はアルコキシアルキル基を表し、R₂ がエチル基のときR₁、R₃ はメチル基又は炭素数3～8のアルキル基又はアルコキシアルキル基を表し、R₃ は水素原子又はメチル基を表す。)で表されるロイコトリアリールメタン化合物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はフォトレジスト、感光性平板印刷版等で利用されている焼き出し性組成物に用いられる色素調電体として有用なロイコトリアリールメタン化合物に関するものである。

(従来技術及び問題点)

露光により変色し露光部と未露光部を可視的に区別可能にする焼き出し性組成物はフォトレジスト、感光性平板印刷版等において、露光パターンの検査、重ね焼きの防止、フォトマスクの位置確認等に有用である。

この焼き出し性組成物として有効なものは

(1)有機ポリハロゲン化合物と各種ロイコ染料

(2)光酸化剤と各種ロイコ染料

等の組合せである。

このうちロイコ染料としては一般的にロイコトリアリールメタン化合物が用いられ、ロイコクリスタルバイオレット、ロイコマラカイトグリーン等が代表的な化合物である。しかし、これらの化合物はアルキル基としてメチル基しか有していないため焼き出し性組成物中に用いられるポリマー

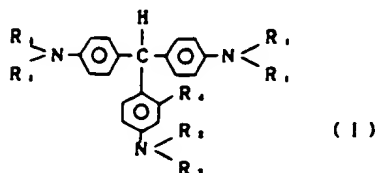
バインダーとの相容性に問題があり、コントラストが不十分、高感度化に対応できない等の問題を有している。

(問題を解決する為の手段)

本発明者らはこのような問題を解決すべく鋭意研究を行った結果、上記の問題点を解決しうる新規なロイコトリアリールメタン化合物を見出した。

すなわち本発明は

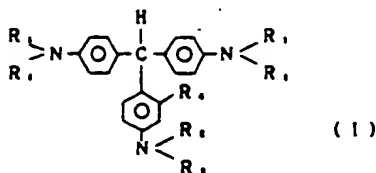
一般式(1)で表される新規なロイコトリアリールメタン化合物である。



(式中、R₁はメチル基又はエチル基を表し、R₂がメチル基のときR₃、R₃は炭素数4～8のアルキル基又はアルコキシル基を表し、R₁がエチル基のときR₃、R₃はメチル基又は炭素

いることができる。

次に本発明の一般式(1)で表されるロイコトリアリールメタン化合物の代表例を表記する。



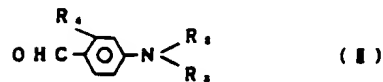
| 化合物No. | R ₁ | R ₂ | R ₃ | R ₄ |
|--------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-----------------|
| 1 | CH ₃ | C ₂ H ₅ | C ₆ H ₅ | H |
| 2 | CH ₃ | C ₂ H ₅ | C ₆ H ₅ | H |
| 3 | CH ₃ | C ₂ H ₅ | C ₆ H ₅ | H |
| 4 | CH ₃ | C ₂ H ₅ | C ₆ H ₅ | CH ₃ |
| 5 | CH ₃ | C ₂ H ₅ | C ₆ H ₅ | H |
| 6 | C ₂ H ₅ | CH ₃ | CH ₃ | H |
| 7 | C ₂ H ₅ | C ₂ H ₅ | C ₆ H ₅ | CH ₃ |
| 8 | C ₂ H ₅ | C ₂ H ₅ | C ₆ H ₅ | H |
| 9 | C ₂ H ₅ | C ₂ H ₅ | C ₆ H ₅ | H |

このようにして得られた本発明のロイコトリア

数3～8のアルキル基又はアルコキシル基を表し、R₄は水素原子又はメチル基を表す。

本発明の一般式(1)で表される新規なロイコトリアリールメタン化合物は次の方法で製造される。

一般式(II)で表されるベンズアルデヒド誘導体と



(式中、R₁、R₂、R₃は前記定義と同じである。)

ジメチルアニリンまたはジエチルアニリンと硫酸、尿素の存在下、イソプロピルアルコール中で60～100℃で数時間反応させる。反応後混合物を水中に加え、水酸化ナトリウムで中和し粗製物を得る。エタノールより再結晶すると白色のロイコトリアリールメタン化合物が得られる。

本発明に用いられる縮合剤としては硫酸の他に、塩酸、リン酸、塩化亜鉛、オキシ塩化リン等を用

リールメタン化合物をカラーフォーマーとして含有する焼き出し性組成物は発色性、コントラストともに優れたものであった。

次に本発明を実施例により説明する。

実施例1

ビス(4-ジメチルアミノフェニル)-4-N, N-ジブチルアミノベンズアルデヒド(化合物NO. 1)

イソプロピルアルコール234ml中に尿素1.3g、ジメチルアニリン21.3g、p-N, N-ジブチルアミノベンズアルデヒド18.7gを加えた後、95%硫酸9gを徐々に滴下する。90℃で30時間反応した後、水300ml中に加え20%水酸化ナトリウム30.0gでPH8～9に中和した。トルエン80mlで抽出した後、トルエン溶液を水蒸気蒸留し生成物をエタノール300mlより再結晶しビス(4-ジメチルアミノフェニル)-4-N, N-ジブチルアミノフェニルメタン21.5gを得た。

融点 71～74℃

$\lambda_{max} = 606.7nm$

(λ_{max} は使用例で示した感光液をマイラーフィルム上に塗布し真空焼付で露光発色させたものの吸光度を測定した。)

実施例 2

ビス(4-ジメチルアミノフェニル)-4-N,N-ジヘキシルアミノフェニルメタン(化合物NO.2)

イソプロピルアルコール29.3ml中に尿素1.6g、ジメチルアニリン26.7g、p-N,N-ジヘキシルアミノベンズアルデヒド29.0gを加えた後、9.5%硫酸11.2gを徐々に滴下する。90℃で30時間反応した後、水300ml中に加え20%水酸化ナトリウム43.6gでPH8~9に中和した。トルエン80mlで抽出した後、トルエン溶液を水蒸気蒸留し生成物をエタノール400mlより再結晶しビス(4-ジメチルアミノフェニル)-4-N,N-ジヘキシルアミノフェニルメタン26.9gを得た。

融点 62~63℃

$\lambda_{max} = 608.2nm$

実施例 3

ビス(4-ジメチルアミノフェニル)-(2-メチル-4-N-エチル-N-β-エトキシエチルアミノフェニル)メタン

(化合物NO.4)

イソプロピルアルコール29.3ml中に尿素1.6g、ジメチルアニリン26.7g、2-メチル-4-N-エチル-N-β-エトキシエチルアミノベンズアルデヒド23.5gを加えた後、9.5%硫酸11.2gを徐々に滴下する。90℃で16時間反応した後、水300ml中に加え20%水酸化ナトリウム43.6gでPH8~9に中和した。トルエン80mlで抽出した後、トルエン溶液を水蒸気蒸留し生成物をエタノール400mlより再結晶しビス(4-ジメチルアミノフェニル)-(2-メチル-4-N-エチル-N-β-エトキシエチルアミノフェニル)メタン10.2gを得た。

融点 176.7~178.0℃

$\lambda_{max} = 606.9nm$

実施例 4

4-ジメチルアミノフェニル-ビス(4-ジエチルアミノフェニル)メタン (化合物NO.6)

イソプロピルアルコール17.8ml中に尿素1.6g、ジエチルアニリン31.2g、p-ジメチルアミノベンズアルデヒド14.9gを加えた後、濃硫酸46.1gを徐々に滴下する。90℃で10時間反応した後、水300ml中に加え20%水酸化ナトリウム88.4gでPH8~9に中和した。トルエン80mlで抽出した後、トルエン溶液を水蒸気蒸留し生成物をエタノール300mlより再結晶し4-ジメチルアミノフェニル-ビス(4-ジエチルアミノフェニル)メタン23.1gを得た。

融点 101.2~104.9℃

$\lambda_{max} = 607.4nm$

次に本発明の新規ロイコトリアールメタン化合物の使用例について示す。

使用例 1~4

種々のロイコトリアールメタン化合物を含み、他の成分は共通の次の様な感光液を調整した。

比較例としてロイコ化合物にロイコクリスタルバイオレットを用いた以外は同一組成の感光液を作製した。

| | |
|--------------------------|--------|
| ポリスチレン | 10.0g |
| フェニルトリプロモメチルスルホン | 1.26g |
| 4, 4'-ジエチルアミノ ベンゾフェノン | 0.35g |
| トルエン | 30.0ml |
| MEK | 70.0ml |
| ロイコトリアールメタン | 2.0g |

上記感光液を23g/mlの割合でマイラーフィルムに塗布し乾燥する。ネガパターンを通して真空焼付で5分間露光すると紫色のパターンが得られた。露光部及び未露光部の反射濃度及びその差を表に示す。(マクベス反射濃度計RD-514・レッドフィルターにて測定)

発色色相は比較例のロイコクリスタルバイオレットとほぼ同じで、コントラストの良好なパターンが得られた。

特開平2-58573 (4)

| 使用例 | ロイコ化合物 | 露光部 | 未露光部 | コントラスト |
|-----|-------------|------|------|--------|
| 1 | 化合物 NO.1 | 1.45 | 0.10 | 1.35 |
| 2 | 化合物 NO.2 | 1.40 | 0.09 | 1.31 |
| 3 | 化合物 NO.4 | 1.38 | 0.08 | 1.30 |
| 4 | 化合物 NO.6 | 1.40 | 0.09 | 1.31 |

れており、バインダーに対する相溶性も良好であった。

保土谷化学工業株式会社

比較例 比較例

| | | | | |
|---|--------|------|------|------|
| 1 | バイオレット | 1.28 | 0.13 | 1.15 |
|---|--------|------|------|------|

次にトルエンに対するロイコトリアールメタンの溶解度を示す。

溶解度

化合物NO. トルエンg/100ml (20℃)

| | |
|---|------|
| 1 | 100< |
| 2 | 100< |
| 4 | 7.7 |
| 6 | 5.0 |

ロイコクリスタル

| | |
|--------|-----|
| バイオレット | 6.3 |
|--------|-----|

表からわかるように本発明の新規ロイコトリアールメタン化合物はトルエンに対する溶解度が優